This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

FR 2 805 738 - A1

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11 Nº de publication :

2 805 738

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

②1) N° d'enregistrement national :

00 02858

(51) Int CI7: A 61 K 7/13

(12) DEMANDE DE B	REVET D'INVENTION A1
Date de dépôt : 06.03.00. Priorité :	71 Demandeur(s): L'OREAL Société anonyme — FR.
Date de mise à la disposition du public de la demande : 07.09.01 Bulletin 01/36. Solution de la comment de la co	(72) Inventeur(s): LANG GERARD.
Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule Références à d'autres documents nationaux apparentés :	73 Titulaire(s):
	(74) Mandataire(s): L'ORFAI

COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION.

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une première base d'oxydation choisie parmi certains dérvés substitués de la paraphénylènediamine et leurs sels d'addition avec un acide, et au moins une seconde base d'oxydation sélectionnée, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.



L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une première base d'oxydation choisie parmi certains dérivés substitués de la paraphénylènediamine et leurs sels d'addition avec un acide et au moins une seconde base d'oxydation sélectionnée, ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

The second secon

10

15

20

25

30

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métadminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibillsée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Il a déjà été proposé, notamment dans les demandes de brevet JP-11158046, JP-11158047 et JP-11158048, des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant, à titre de précurseurs de colorants d'oxydation, certains dérivés substitués de paraphénylènediamine. Cependant, les colorations obtenues en mettant en œuvre ces compositions ne sont pas toujours assez puissantes, chromatiques ou résistantes aux différentes agressions que peuvent subir les cheveux.

Or, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations aux nuances variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant au moins une première base d'oxydation choisie parmi certains dérivés de la paraphénylènediamine de formule (I) définie ci-après et leurs sels d'addition avec un acide et au moins une seconde base d'oxydation convenablement sélectionnée.

Cette découverté est à la base de la présente invention.

25

10

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

30

- au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

$$R_2$$
 N
 R_1
 $(R_3)_n$
 (I)

dans laquelle:

5

10

15

20

25

R₁ et R₂ peuvent prendre l'une des significations i) à v) suivantes :

i) R₁ et R₂ représentent simultanément un radical -(CH₂)₂CHOHCH₂OH; ou

ii) R₁ représente un radical -CH₂(CHOH)₄CH₂OH et R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle ; ou

- iii)R₁ représente un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle et R₂ représente un radical alkylène -(CH₂)_m- dans lequel m est un entier égal à 2 ou à 3, ledit radical alkylène formant un cycle conjointement avec l'atome d'azote, l'atome de carbone du cycle benzénique portant l'atome d'azote et l'un des deux atomes de carbone du cycle benzénique qui lui sont adjacents, étant entendu que lorsque R₁ est un radical alkyle ou aryle, alors soit R₁, soit ledit radical alkylène est substitué par un radical contenant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre;
- iv)R₁ représente un radical -(CH₂CH₂O)_pR₄ dans lequel p est un nombre entier compris entre 2 et 8 inclusivement, R₄ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle;
- v) R₁ et R₂ forment, conjointement avec l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, un hétérocycle saturé à 5, 6 ou 7 chaînons, ledit hétérocycle étant substitué par au moins un radical contenant au moins un atome de carbone, d'azote, d'oxygène de soufre;

- R₃ représente un atome d'halogène, un radical alkyle ou aryle, un hétérocycle, un hétérocycle relié au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison éther ou thio, un radical cyano, nitro, hydroxyle, carboxyle, sulfo,

alcoxy, aryloxy, cyanoamino, amino, anilino, uréido, sulfamylamino, monoou di-alkylsulfamylamino, alkylthio, arylthio, alcoxycarbonylamino, sulfonamido, carbamyle, mono- ou di-alkylcarbamylsulfamyle, sulfonyle, alcoxycarbonyle, azo, acyloxy, carbamyloxy, mono- ou di-alkylcarbamyloxy, silyle, silyloxy, aryloxycarbonylamino, imido, sulfinyle, phosphonyle, aryloxycarbonyle, acyle ou mercapto;

lesdits radicaux alkyle comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et être substitués par un ou plusieurs radicaux et représenter alors un radical mono ou polyhydroxyalkyle, alcoxyalkyle, aminoalkyle éventuellement substitué sur l'atome d'azote, carboxyalkyle, alkylcarboxyalkyle, thioalkyle, alkylthioalkyle, cyanoalkyle, trifluoroalkyle, sulfoalkyle, phosphoalkyle, ou halogénoalkyle;

lesdits radicaux alcoxy comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques ;

lesdits radicaux aryle comportant de 6 à 26 atomes de carbone et pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux alkyle, alkyle substitué ou alcoxy;

les hétérocycles étant mono ou polycycliques, chaque cycle comportant 3, 4, 5 ou 6 chaînons et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, étant entendu que dans le cas d'hétérocycles polycycliques, au moins un des cycles contient au moins un hétéroatome tel que N, O ou S;

n est un nombre entier compris entre 0 et 4 ; étant entendu que lorsque n est
 supérieur à 1, alors les radicaux R₃ peuvent être identiques ou différents et former entre eux un cycle saturé ou insaturé à 3, 4, 5, ou 6 chaînons ;

sous réserve que :

The state of the s

5

10

15

20

- lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point v), alors les composés de formule (I) ne contiennent pas plus de 3 radicaux hydroxyle;
 - 2) lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point v) et que R₁ et R₂ forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical carbamoyle sur le carbone en position alpha de l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, alors n

est différent de 0 ; ou bien le cycle pyrrolidinique porte au moins deux substituants ;

- 3) lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point v) et que R₁ et R₂ forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que n = 0 ou 1, alors soit ledit cycle porte au moins deux substituants supplémentaires, soit ledit cycle ne comporte qu'un second substituant différent d'un radical hydroxyle sur le carbone situé en position β par rapport à l'atome d'azote et par rapport au carbone portant ledit substituant hydroxyméthyle ; ou bien lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point v) et que R₁ et R₂ forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que n = 1, alors R₃ est différent d'un radical alkyle, mono- ou polyhydroxyalkyle;
- 4) lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point iii) les composés de formule (I) doivent remplir au moins une des quatre conditions suivantes :
 - a) quelle que soit la valeur de n, le cycle alkylène formé par le radical R_2 comporte un substituant en plus du radical R_1 ; ou
 - b) n est supérieur à 1; ou
 - c) lorsque n est égal à 1, alors R₃ représente un radical aryle ou un hétérocycle ; ou
 - d) lorsque n est égal à zéro ou à 1, alors R_1 représente un radical aryle, un hétérocycle ou un radical alkyle substitué différent d'un radical monohydroxyalkyle ;

25

20

5

10

- et au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les bases d'oxydation hétérocycliques, les bases doubles, les paraaminophénols substitués, les orthoaminophénols, les dérivés de paraphénylènediamine de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

$$R_8$$
 R_7
 R_7
 R_7
 R_7
 R_7

dans laquelle:

- R₅ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle;
- R₆ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté;
- R₇ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,
- R_8 représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 ;

étant entendu que lorsque R_5 , R_6 et R_8 représentent simultanément un atome d'hydrogène, alors R_7 ne désigne ni un atome d'hydrogène, ni un atome de chlore, ni un radical méthyle.

20

25

La composition tinctoriale conforme à l'invention conduit à des colorations dans des nuances variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux.

Parmi les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthyl

1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, la paraphényiènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthoxy 5 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyloxy 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-hexyloxy paraphénylènediamine, la paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-(1"-N-3",5"diméthylpyrazolyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3uréido paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-triméthyl-1".3".3"-uréido paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-10 diméthylamino paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3méthylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthylthio 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercapto paraphénylènediamine, la paraphénylènediamine 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.butylthio la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.octvlthio paraphénylènediamine, 15 la paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptoéthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptoéthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-β-hydroxyéthyl 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl) thioparaphénylènediamine. 20 paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-1-N-(4"la N"méthylpipéridyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'pentahydroxyhexyl)-3-isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-25 pentahydroxyhexyl)-3-diméthylamino paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-mercapto paraphénylènediamine, la 1-N-(hexyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylène-30 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isooctyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'pentahydroxyhexyl)-3-méthyl paraphénylène-diamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-

(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl paraphénylènediamine. la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-hydroxyéthyloxy рагаphénylènediamine, 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3la mercaptoéthyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'pentahydroxyhexyl) paraphénylènediamine, la 1-N-(phényl)-1-N-(2',3',4',5',6'pentahydroxyhexyl)-3-éthyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(4"-Nméthylpiperidyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyloxy paraphénylènediamine, le 4-N-(méthyl)-4-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-amino-7-amino-1-méthylindole, la 1-N-(hydroxyéthyloxyéthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

On peut aussi tout particulièrement citer la 1-N-(3',4'-dihydroxybutyl)-5aminoindoline, la 1-(2'-hydroxyéthyl)-2méthyl-5-aminoindoline, la 1-méthyl-2hydroxyméthyl-5-aminoindoline, la 6-méthyl-2-hydroxyéthyl-5-aminoindoline, la 15 2-hydroxyéthyloxyéthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl-5-aminoindoline. la 2-hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl-6-isopropyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthyl-3-méthyl-5aminoindoline. 2-hydroxyéthyloxyéthyl)-5-aminoindoline, la 1-carboxyméthyl-2,3,3-triméthyl-5-aminoindoline, la 1-méthylsulfonamidoéthyl-20 3-méthyl-5-aminoindoline, la 1-uréidoéthyl-6-méthoxy-5-aminoindoline, 1-(2',3',4',5',6'-pentahydroxy-hexyl)-5-aminoindoline, la 1-N-(2'-mercaptoéthyl)-5 aminoindoline, le diméthyl ester 6-amino-1-méthyl-1,2,3,4-tétrahydro-furo-[2,3,h]-quinoline 4-méthylester de l'acide phosphorique, la 6-amino-1,2,2triméthyl-4-triméthylsilanyloxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-hexyl-25 2,2,7-triméthyl-4-mercaptométhyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(éthoxyéthoxyethoxy-3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2,3triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl)-2,2,3-30 triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(éthyl-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl))-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 1-(carboxyméthyl)-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la

The state of the s

1-(hydroxypropyl)-2,2,3-triméthyl-7-méthoxy-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxy éthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline. la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyé éthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(mercaptoéthyl)-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)la 6-amino-1-(3',4'-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-4-hydroxyméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-10 la 6-amino-1-(3-hydroxypropyl)-2,2-diméthyl-4-1,2,3,4-tétrahydroguinoline, hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2-diméthyl-4hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7isopropyl-15 1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxy-éthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2-diméthyl-7isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyl)-2,2diméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline. 6-amino-1,2,2,4,7-pentaméthyl-3-20 la 6-amino-1-(3'-hydroxypropyl)-4hydroxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la (hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétra-6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-4,4hydroquinoline, diméthyl-1,2,3,4-tétra-hydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2la 6-amino-1-(hydroxy-25 diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, éthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-4-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2,7triméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétra-hydroquinoline, la 6-amino-1-(2',3',4',5',6'-pentahydroxy-hexyl)-2,2,4-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétra-6-amino-1-(mercaptoéthyl)-2,2,4-triméthyl-7-(2',3'-30 hydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'dihydroxypropyloxy)-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-3-mercaptométhyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(uréidoéthyl)-2,2,4-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, l'acide

6-amino-2,2-diméthyl-7-chloro-1,2,3,4-tétrahydroquinoline-1-propylsulfonique, la 6-amino-1-(4'-pyridinyl)-2,2,7-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,4,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,7-diisopropyl-2,2-diméthyl-4-triméthylsilanyloxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,2,2,4-tétraméthyl-3-hydroxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-bromo-2,2-diméthyl-4-mercapto-7-isopropyloxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

On peut encore tout particulièrement citer la 1-(4'-amino-3'-isopropyloxyphényl)-10 2,6-diméthyl pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-3-hydroxyéthyloxy pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-4-hydroxy-2-méthyl pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-3-méthylsulfonamido pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'phénoxyphényl)-3-méthylsulfonamido pyrrolidine, l'acide 3-n.butyl pyrrolidine 1-(4'-amino-3'-phénylsulfonique), 1-(4'-amino-3'-acétylaminophényl)-3la 15 hydroxyméthyl pyrrolidine, le 7-amino-4-(2'-méthyl)-pyrrolydinyl-benzofurane, la 1-(4'-aminophényl)-2-(4"-aminophénoxyméthyl) pipéridine, la 1-(4'-amino-3'acétylphényl)-4-hydroxy pipéridine, la 1-(4'-aminophényl)-2-(hydroxyéthyl) pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-méthoxyphényl)-2,6-dihydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropyloxyphényl)-2,6-diméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-20 isopropylphényl)-2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropyloxyphényl)-2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-aminophényl)-2hydroxyméthyi pipéridine, 1-(4'-amino-3'-diméthylaminophényl)-2la mercaptoéthyloxyéthyl pipéridine, 1-(4'-amino-3'(-2"',4"'-dichloro) la anilinophényl)-4-méthyl pipéridine, la 1-(4'-aminophényl)-4-méthyl pipéridine, le 25 1-(4'-aminophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'méthylphényl)-2-méthyl azacycloheptane, la 1-(4'-amino-3'-uréidophényl)-3hydroxy azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-sulfamoylaminophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-méthylthiophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, la 1-N-4'-hydroxybutyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyl)-3isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyloxy-30 éthyl) paraphénylène-diamine. la 1-N-phényl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyl) paraphénylènediamine, la 1-N-benzyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthylo éthyloxyéthyl)-3-triméthylsilyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-

(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3triméthylsilyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-éthyl-1-N-(méthoxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-phénoxycarbonylamino paraphénylène-1-N-méthyl-1-N-(méthoxyéthyloxyéthyl)-3-(2'.5'diamine, dioxopyrrolidinyl) paraphénylène-diamine, la 1-N-éthyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-4'pyridinylthio paraphénylènediamine, la 1-N-propyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyl)-3-sulfinyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyl)-3-phénoxycarbonyl paraphénylènediamine, 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl) paraphénylènediamine, la 1-N, N-bis-(méthoxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3isopropyl paraphénylène-diamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyparaphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(méthoxyéthyloxyéthyl)-3-isopropyl éthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-méthoxy para-1-N, N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyphénylènediamine, la éthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyl)-3-mercaptoéthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(benzyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

10

15

20

25

30

Le ou les dérivés de paraphénylènediamine de formule (I) utilisés à titre de base d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, représentent de préférence de 0,0001 à 20 % en poids environ, plus préférentiellement de 0,001 à 15 % poids et encore plus préférentiellement de 0,01 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) utilisables à titre de seconde base d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine,

la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la ⁻ 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) amino 2-chloro aniline. 5 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine. 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine. N-(β-hydroxypropyl) la paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine. N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 10 N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Encore plus préférentiellement, on préfère parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

30

25

Parmi les bases doubles utilisables à titre de seconde base d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

$$\begin{bmatrix}
Z_{1} & & & & & & & \\
R_{11} & & & & & & \\
R_{12} & & & & & & \\
R_{12} & & & & & \\
R_{12} & & & & & \\
R_{10} & & & & & \\
R_{10} & & & & & \\
R_{11} & & & & & \\
R_{12} & & & & & \\
R_{12} & & & & & \\
R_{12} & & & & & \\
R_{13} & & & & & \\
R_{14} & & & & & & \\
R_{15} & & & & & \\
R_{16} & & & & & \\
R_{15} & & & & & \\
R_{16} & & & & & \\
R_{10} & & & & \\
R_{10} & & & & \\
R_{10} & & & & & \\
R_{10} & & & & & \\
R_{10} & & & \\
R_{10} & & & & \\
R_{10} & & & & \\
R_{10} & & & & \\$$

dans laquelle:

5

10

15

25

And the second s

The state of the s

- Z₁ et Z₂, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou -NH₂ pouvant être substitué par un radical alkyle en C₁-C₄ ou par un bras de liaison Y;
 - le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes teis que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆;
 - R_9 et R_{10} représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , monohydroxyalkyle en C_1 - C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 , aminoalkyle en C_1 - C_4 ou un bras de liaison Y;
 - R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

étant entendu que les composés de formule (III) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

Parmi les groupements azotés de la formule (III) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl (C_1-C_4) amino, dialkyl (C_1-C_4) amino, trialkyl (C_1-C_4) amino, monohydroxyalkyl (C_1-C_4) amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les bases doubles de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl)

1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-dlaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bases doubles de formule (III), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyt) N,N'-bis-(4'-aminophényt) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

Parmi les para-aminophénols substitués utilisables à titre de seconde base d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

dans laquelle:

. 10

- R₁₇ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄,
- R₁₈ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁₇ ou R₁₈ est différent d'un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le

4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

15

20

25

30

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β-méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399; JP 88-169 571; JP 05 163 124; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 6-hydroxy 2,4,5-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-

pyrimidine-3,5-diamine; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5,N7,N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5,N7,N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, leurs sels d'addition avec un acide, et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β-hydroxyéthyl) pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β-hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole. 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β-hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

30

ċ

10

15

20

25

La ou les bases d'oxydation utilisées à titre de seconde base d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de

la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la composition tinctoriale renferme au moins un coupleur.

5

10

15

20

30

choisis parmi les être notamment coupleurs peuvent Ces métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, dérivés de les benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyridiniques, pyrimidiniques et pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthyloxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, le 1-amino 2-méthoxy 4,5-méthylènedioxy benzène, l'α-naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 15 % en poids environ par rapport au poids total de la composition.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut, en outre, renfermer une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles différentes des bases d'oxydation décrites ci-dessus et/ou un ou plusieurs colorants directs.

Parmi les bases d'oxydation additionnelles utilisables selon l'invention on peut citer les paraphénylènediamines autres que celles de formule (I) et (II) définies

paraphénylènediamine, la la telles exemple ci-dessus, aue par paraphénylènediamine, 2-chloro les paratoluylènediamine, ·la paraaminophénols autres que ceux de formule (IV) définie ci-dessus, tels que le 4-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Lorsqu'elles sont présentes, la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0001 à 15 % en poids environ par rapport au poids total de la composition.

10 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

15

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol, les glycols et éthers de 20 glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

25

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

30

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

5

10

15

20

25

30

The state of the s

A CONTRACTOR OF THE PROPERTY O

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :

$$R_{20}$$
 $N-R-N$ R_{22} (V) R_{19}

dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C_1 - C_4 ; R_{19} , R_{20} , R_{21} et R_{22} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 ou hydroxyalkyle en C_1 - C_4 .

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-loniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents réducteurs ou antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents

de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des filtres UV siliconés ou non siliconés, des vitamines ou des provitamines.

Les agents réducteurs ou antioxydants peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités pouvant varier entre 0,05 et 1,5% en poids environ par rapport au poids total de la composition.

De préférence, la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme au moins un agent tensio-actif non-ionique dans une proportion variant de préférence entre 0,1 et 20% en poids environ par rapport au poids total de la composition, et au moins un polymère substantif cationique ou amphotère dans une proportion variant de préférence entre 0,05 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

15

25

De préférence, la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme au moins un polymère épaississant comportant au moins un motif hydrophile et au moins une chaîne grasse dans une proportion variant de préférence entre 0,05 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

5

1.52 OF 1

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

10

15

Selon une forme de mise en œuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milleu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

20

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes d'oxydation telles que les peroxydases, les laccases, les tyrosynases et les oxydo-réductases parmi lesquelles on peut en particulier mentionner les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases, lesdites enzymes étant éventuellement associées à leurs donneurs respectifs.

30

25

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11: Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

5

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de

crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une

telnture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

15 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit"

de teinture à plusieurs compartiments ou tout autre système de

conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second

compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus.

20 Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les

cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet

FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

EXEMPLES 1 A 5 DE TEINTURE

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes :

EXEMPLES	1	2	3	4	5
Dichlorhydrate de1-(4'-amino-3'- méthylphényl)-4-hydroxy-2méthyl pyrrolidine (dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I) conforme à l'invention)	2.10 ⁻³ mole				
2-méthyl 5-amino phénol (coupleur)	3.10 ⁻³ mole				
4-amino 3-méthyl phénol (seconde base d'oxydation)	10 ⁻³ mole	•	-	•	-
Sulfate de N,N-bis-(β-hydroxy- éthyl) paraphénylène-diamine (seconde base d'oxydation)		10 ⁻³ mole	ı	-	
Tétrachlorhydrate de N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-amino-phényl) 1,3-diamino propanol (seconde base d'oxydation)	-	-	10 ⁻³ mole	-	-
Dichlorhydrate de 4,5-diamino 1- méthyl pyrazole (seconde base d'oxydation)	-	-	-	10 ⁻³ mole	-
Orthoaminophénol (seconde base d'oxydation)	-	-	· -	-	10 ⁻³ mole
Support de teinture commun	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g				

5

10

A Control of the Cont

(*) Support de teinture commun :

 Alkyl C₈-C₁₀ polyglucoside en solution aqueuse à 60%, vendu 		
sous la dénomination ORAMIX CG 110 ® par la société SEPPIC	5,4	g
- Ethanol	18,0	g
Alcool henzylique	1,8	g

REVENDICATIONS

- 1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :
- au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

$$R_2$$
 R_1 R_3 R_1 R_2 R_3 R_4 R_3 R_4 R_5 R_5

10

15

20

25

5

dans laquelle:

- R₁ et R₂ peuvent prendre l'une des significations i) à v) suivantes :
- i) R₁ et R₂ représentent simultanément un radical -(CH₂)₂CHOHCH₂OH; ou
 - ii) R₁ représente un radical -CH₂(CHOH)₄CH₂OH et R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle ; ou
 - iii)R₁ représente un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle et R₂ représente un radical alkylène -(CH₂)_m- dans lequel m est un entier égal à 2 ou à 3, ledit radical alkylène formant un cycle conjointement avec l'atome d'azote, l'atome de carbone du cycle benzénique portant l'atome d'azote et l'un des deux atomes de carbone du cycle benzénique qui lui sont adjacents, étant entendu que lorsque R₁ est un radical alkyle ou aryle, alors soit R₁, soit ledit radical alkylène est substitué par un radical contenant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre ;
 - iv)R₁ représente un radical -(CH₂CH₂O)_pR₄ dans lequel p est un nombre entier compris entre 2 et 8 inclusivement, R₄ et R₂, identiques ou différents,

	- Polyéthylène glycol 400	2,7 g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique en	
	solution aqueuse à 40%, vendu sous la dénomination	٠
	DISSOLUINE D-40 ® par la société AKZO	1,08 g
5	- Métabisulfite de sodium	0,205 g
	- Ammoniaque à 20,5% de NH₃	10,0 g

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids les compositions tinctoriales décrite ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

Les mélanges ainsi réalisés ont été appliqués pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels permanentés à 90 % de blancs. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les cheveux ont été teints dans les nuances suivantes :

Exemples	Nuances obtenues
1	Pourpre rouge soutenu
2	Pourpre soutenu
3	Pourpre soutenu
4	Rouge soutenu
5	Brun rouge soutenu

- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 ; étant entendu que lorsque n est supérieur à 1, alors les radicaux R₃ peuvent être identiques ou différents et former entre eux un cycle saturé ou insaturé à 3, 4, 5, ou 6 chaînons ;

5 sous réserve que :

10

- 1) lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point v), alors les composés de formule (1) ne contiennent pas plus de 3 radicaux hydroxyle;
- 2) lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point v) et que R₁ et R₂ forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical carbamoyle sur le carbone en position alpha de l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, alors n est différent de 0 ; ou bien le cycle pyrrolidinique porte au moins deux substituants ;
- 3) lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point v) et que R₁ et R₂ forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que n = 0 ou 1, alors soit ledit cycle porte au moins deux substituants supplémentaires, soit ledit cycle ne comporte qu'un second substituant différent d'un radical hydroxyle sur le carbone situé en position β par rapport à l'atome d'azote et par rapport au carbone portant ledit substituant hydroxyméthyle ; ou bien lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point v) et que R₁ et R₂ forment un cycle pyrrolldinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que n = 1, alors R₃ est différent d'un radical alkyle, mono- ou polyhydroxyalkyle ;
- 4) lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point iii) les composés de formule (I) doivent remplir au moins une des quatre conditions suivantes :
 - a) quelle que soit la valeur de n, le cycle alkylène formé par le radical R_2 comporte un substituant en plus du radical R_1 ; ou
 - b) n est supérieur à 1; ou
- 30 c) lorsque n est égal à 1, alors R₃ représente un radical aryle ou un hétérocycle; ou

représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle :

v) R₁ et R₂ forment, conjointement avec l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, un hétérocycle saturé à 5, 6 ou 7 chaînons, ledit hétérocycle étant substitué par au moins un radical contenant au moins un atome de carbone, d'azote, d'oxygène de soufre;

5

10

15

20

25

30

- R₃ représente un atome d'halogène, un radical alkyle ou aryle, un hétérocycle, un hétérocycle relié au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison éther ou thio, un radical cyano, nitro, hydroxyle, carboxyle, sulfo, alcoxy, aryloxy, cyanoamino, amino, anilino, uréido, sulfamylamino, monoou di-alkylsulfamylamino, alkylthio, arylthio, alcoxycarbonylamino, sulfonamido, carbamyle, mono- ou di-alkylcarbamylsulfamyle, sulfonyle, alcoxycarbonyle, azo, acyloxy, carbamyloxy, mono- ou di-alkylcarbamyloxy, silyle, silyloxy, aryloxycarbonylamino, imido, sulfinyle, phosphonyle, aryloxycarbonyle, acyle ou mercapto;

lesdits radicaux alkyle comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et être substitués par un ou plusieurs radicaux et représenter alors un radical mono ou polyhydroxyalkyle, alcoxyalkyle, aminoalkyle éventuellement substitué sur l'atome d'azote, carboxyalkyle, alkylcarboxyalkyle, thioalkyle, alkylthioalkyle, cyanoalkyle, trifluoroalkyle, sulfoalkyle, phosphoalkyle, ou halogénoalkyle;

lesdits radicaux alcoxy comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques ;

lesdits radicaux aryle comportant de 6 à 26 atomes de carbone et pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux alkyle, alkyle substitué ou alcoxy;

les hétérocycles étant mono ou polycycliques, chaque cycle comportant 3, 4, 5 ou 6 chaînons et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, étant entendu que dans le cas d'hétérocycles polycycliques, au moins un des cycles contient au moins un hétéroatome tel que N, O ou S;

- d) lorsque n est égal à zéro ou à 1, alors R₁ représente un radical aryle, un hétérocycle ou un radical alkyle substitué différent d'un radical monohydroxyalkyle;
- et au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les bases d'oxydation hétérocycliques, les bases doubles, les paraaminophénols substitués, les orthoaminophénols, les dérivés de paraphénylènediamine de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

$$R_8$$
 R_7
 R_7
 R_7
 R_7

15

20

dans laquelle:

- R₅ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle;
- R₆ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
- R₇ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,
 - R_8 représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 ;

25

étant entendu que lorsque R₅, R₆ et R₈ représentent simultanément un atome d'hydrogène, alors R₇ ne désigne ni un atome d'hydrogène, ni un atome de chlore, ni un radical méthyle.

The second secon

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) sont choisis parmi la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-1-N.N-bis-(3',4'paraphénylènediamine, la dihydroxybutyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'dihydroxybutyl)-3-éthyl 1-N.N-bis-(3',4'paraphénylènediamine, la dihydroxybutyl)-3-propyi paraphénylènediamine, 1-N,N-bis-(3',4'la dihydroxybutyl)-3-méthoxy 1-N,N-bis-(3',4'la dihydroxybutyl)-3-éthoxy para-phénylènediamine, 1-N,N-bis-(3',4'para-phénylènediamine, la dihydroxybutyi)-3-propyloxy 1-N,N-bis-(3',4'paraphénylène-diamine, la dihydroxybutyl)-3-hexyloxy 10 dihydroxybutyl)-3-(1"-N-3",5"-diméthylpyrazolyl para-phénylènediamine, paraphénylène-diamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-uréido 1",3",3"-uréido para-1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-triméthyl phénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-diméthylamino para-1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthylthio paraphénylènediamine, la 15 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthylthio la phénylènediamine, 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercapto la paraphénylène-diamine, 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.butylthio paraphénylènediamine la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.octylthio la paraphénylènediamine, 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptoéthyl paraphénylènediamine, la 20 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptoéthyl la paraphénylènediamine, thioparaphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-β-hydroxyéthyl 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl) thioparaphénylènediamine 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl 25 paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-1-N-(4"paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'la paraphénylènediamine, N"méthylpipéridyl)-3-éthoxy pentahydroxyhexyl)-3-isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'paraphénylènediamine, la pentahydroxyhexyl)-3-diméthylamino 30 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-mercapto paraphénylènediamine, 1-N-(hexyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylène-

diamine, 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isooctyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'pentahydroxyhexyl)-3-méthyl paraphénylène-diamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl paraphénylènediamine. ia 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3mercaptoéthyloxy para-phénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'pentahydroxyhexyl) paraphénylènediamine, la 1-N-(phényl)-1-N-(2',3',4',5',6'-10 pentahydroxyhexyl)-3-éthyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(4"-Nméthylpiperidyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyloxy paraphénylènediamine, le 4-N-(méthyl)-4-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-amino-7-amino-1-méthylindole, 1-N-(hydroxyéthyloxyéthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'paraphénylènediamine, la 1-N-(3',4'-dihydroxypentahydroxyhexyl)-3-éthyl 1-(2'-hydroxyéthyl)-2méthyl-5-aminoindoline. 15 butyl)-5-aminoindoline, la 1-méthyl-2-hydroxyméthyl-5-aminoindoline, la 6-méthyl-2-hydroxyéthyl-5aminoindoline, la 2-hydroxyéthyloxyéthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxy-éthyl-5-aminoindoline. la 2-hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl-6-isopropyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxy-éthyl-3-20 méthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthyloxyéthyl)-5-amino indoline, la 1-carboxyméthyl-2,3,3-triméthyl-5-aminoindoline, la 1-méthyl-sulfonamidoéthyl-3-méthyl-5-aminoindoline, la 1-uréidoéthyl-6-méthoxy-5-amino indoline, la 1-(2',3',4',5',6'-pentahydroxy-hexyl)-5-aminoindoline, la 1-N-(2'-mercaptoéthyl)-5-amino indoline, le diméthyl ester 6-amino-1-méthyl-1,2,3,4-tétrahydro-furo-25 [2,3,h]-quinoline 4-méthylester de l'acide phosphorique, la 6-amino-1,2,2triméthyl-4-triméthylsilanyloxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-hexyl-2,2,7-triméthyl-4-mercaptométhyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline. la 6-amino-1-(éthoxyéthoxyéthoxyethoxy-3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-30 tétrahydroguinoline. la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxy-éthyloxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(éthyl-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl))-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-

THE RESERVE THE PARTY OF THE PA

:

Shows to the

quinoline, la 1-(carboxyméthyl)-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 1-(hydroxypropyl)-2,2,3-triméthyl-7-méthoxy-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxytétrahydro-quinoline, ia éthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétra-5 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyhydroquinoline, la éthyloxyéthyloxyéthyloxy-éthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, 6-amino-1-(3',4'-6-amino-1-(mercaptoéthyl)-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la dihydroxybutyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-4-hydroxyméthyl-1,2,3,4-tétra-10 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyla hydroquinoline, méthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(3-hydroxypropyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthy éthyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, 15 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétra-hydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxy-20 éthyloxyéthyl)-2,2-diméthyl-1,2,3,4-tétra-hydroquinoline, la 6-amino-1,2,2,4,7-6-amino-1-(3'pentaméthyl-3-hydroxy-1,2,3,4-tétra-hydroquinoline, la hydroxypropyl)-4-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-6-amino-1-(hydroxyéthyloxyisopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la éthyloxyéthyl)-4,4-diméthyl-1,2,3,4-tétra-hydro-quinoline, la 6-amino-1-25 (3',4'-dihydroxybutyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-4-(hydroxyéthyloxyéthyloxy-6-amino-1la éthyloxyéthyl)-2,2,7-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, (hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(2',3',4',5',6'-pentahydroxy-hexyl)-2,2,4-triméthyl-30 7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(mercaptoéthyl)-2,2,4triméthyl-7-(2',3'-dihydroxypropyloxy)-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-3-mercaptométhyl-1,2,3,4-tétrahydroNOW THE PERSON NAMED IN COLUMN TWO IS NOT THE PERSON NAMED IN COLUMN TWO IS NAMED IN THE PERSON NAMED IN THE PERSON

quinoline, la 6-amino-1-(uréidoéthyl)-2,2,4-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, l'acide 6-amino-2,2-diméthyl-7-chloro-1,2,3,4-tétrahydroquinoline-1-propylsulfonique, la 6-amino-1-(4'-pyridinyl)-2,2,7-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydrola quinoline, 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,4,7-tétraméthyl-1,2,3,4tétrahydroquinoline. la 6-amino-1,7-diisopropyl-2,2-diméthyl-4-triméthylsilanyloxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,2,2,4-tétraméthyl-3hydroxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, ·la 6-amino-1-bromo-2,2-diméthyl-4mercapto-7-isopropyloxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 1-(4'-amino-3'isopropyloxyphényl)-2,6-diméthyl pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-3-10 hydroxyéthyloxy pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-4-hydroxy-2-méthyl pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-3-méthylsulfonamido pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-phénoxyphényl)-3-méthylsulfonamido pyrrolidine. l'acide 3-n.butyl pyrrolidine 1-(4'-amino-3'-phénylsulfonique), la 1-(4'-amino-3'acétylaminophényl)-3-hydroxyméthyl pyrrolidine. le 7-amino-4-(2'-méthyl)pyrrolydinyl-benzofurane, la 1-(4'-aminophényl)-2-(4"-aminophénoxyméthyl) 15 pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-acétylphényl)-4-hydroxy pipéridine. la 1-(4'-aminophényl)-2-(hydroxyéthyl) pipéridine, 1-(4'-amino-3'la méthoxyphényl)-2,6-dihydroxyméthyl pipéridine, la. 1-(4'-amino-3'isopropyloxyphényl)-2,6-diméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropylphényl)-20 2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropyloxy-phényl)-2hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-aminophényl)-2-hydroxyméthyl pipéridine. 1-(4'-amino-3'-diméthylaminophényl)-2-mercapto-éthyloxyéthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'(-2"',4"'-dichloro) anilinophényl)-4-méthyl pipéridine, la 1-(4'-aminophényl)-4-méthyl pipéridine, le 1-(4'-aminophényl)-2,7-diméthyl 25 azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-2-méthyl azacycloheptane, la 1-(4'-amino-3'-uréidophényt)-3-hydroxy azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'sulfamoylaminophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'méthylthiophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, la 1-N-4'-hydroxybutyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyl)-3-isopropyl para-phénylènediamine, 1-N-30 méthyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyl) paraphénylènediamine, 1-Nphényl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyl) paraphénylène-diamine, la 1-N-benzyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-triméthylsilyi paraphénylènediamine. la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxy-éthyloxyéthyloxyéthyloxy-

éthyloxyéthyloxyéthyl)-3-triméthylsilyloxy paraphénylènediamine, 1-N-éthyl-1-N-(méthoxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-phénoxycarbonylamino paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(méthoxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-(2',5'-dioxopyrrolidinyl) paraphénylène-diamine, la 1-N-éthyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyl)-3-4'pyridinylthio paraphénylènediamine, la 1-N-propyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-sulfinyl paraphénylène-1-N-méthyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyl)-3-phénoxycarbonyl diamine, la la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl) paraphénylènediamine, paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(méthoxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxy-10 éthyl)-3-isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylène-diamine, 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropyl para-phénylènediamine, la 1-N,N-bis-(méthoxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3la 1-N,N-bis-(hydroxy-éthyloxyéthyloxyparaphénylènediamine, 15 méthoxy éthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyl)-3-mercaptoéthyl 1-N,N-bis-(benzyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3paraphénylènediamine. la isopropyl paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide. 20

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylènediamine de formule (I) représentent de 0,0001 à 20 % en poids du poids total de la composition.

25

STATE OF THE PROPERTY OF THE P

And the second s

- 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylènediamine de formule (I) représentent de 0,01 à 15 % en poids du poids total de la composition.
- 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines de formule (II) sont choisies parmi la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl

paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylène-diamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphényiènediamine, N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyi paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

5

- Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines de formule (II) sont choisies parmi la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines de formule (II) sont choisies parmi la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 30 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les bases doubles sont choisies parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

$$\begin{bmatrix}
Z_{1} & & & & & & \\
R_{11} & & & & & & \\
R_{12} & & & & & & \\
R_{12} & & & & & & \\
R_{12} & & & & & & \\
R_{13} & & & & & & \\
NR_{13} & & & & & & \\
NR_{15} & & & & \\
NR_{15} & & & & & \\
NR_{15} & & & & & \\
NR_{15} & & & &$$

dans laquelle:

- Z₁ et Z₂, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou -NH₂ pouvant être substitué par un radical alkyle en C₁-C₄ ou par un bras de liaison Y;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆;
- R₉ et R₁₀ représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄ ou un bras de liaison Y;
- R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, identiques ou différents, représentent un atome
 d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C₁-C₄;

étant entendu que les composés de formule (III) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

20

25

5

10

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les bases doubles de formule (III) sont choisies parmi le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl)

éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée
 par le fait que les para-aminophénols substitués sont choisis parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

dans laquelle:

- 10. R₁₇ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄,
- R₁₈ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁₇ ou R₁₈ est différent d'un atome d'hydrogène.
- 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que les paraaminophénols de formule (IV) sont choisis parmi le para-aminophénol, le 20 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 4-amino 3-méthyl phénol, phénol, le 4-amino 2-méthyl 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide. 25
 - 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les orthoaminophénols sont choisis parmi le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation utilisées à titre de seconde base d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

10

- 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation utilisées à titre de seconde base d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un coupleur choisi parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 20 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis 2-méthyl parmi ie 5-amino phénol. 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène. 1-(β-hydroxyéthyloxy) 2,4-diamino benzène. 25 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, le 1-amino 2-méthoxy 4,5-méthylènedioxy benzène, l'α-naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy
 - 4,5-methylenedloxy benzene, l'α-naphtol, le 2-methyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-methyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-methyl pyridine, le 1-H 3-methyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-methyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 18. Composition selon la revendication 16 ou 17, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, le 4-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

15

20

- 21. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que l'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 20, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.
- 25. Procédé selon la revendication 21, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels et les enzymes d'oxydation.
 - 23. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 20 et un second compartiment renferme une composition oxydante.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

2805738

N° d'enregistrement national

FA 585517 FR 0002858

DOCU	IMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERT	INENTS R	wendications noemées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes			
X	DE 197 28 335 A (SCHWARZKOPF GMB 8 janvier 1998 (1998-01-08) * page 3, ligne 44,45,67,68 * * page 4, ligne 1-9,26-39 * * page 6, ligne 48-50 * * revendications 3,6,7; exemples	1.	-7,10, 8,20-23	A61K7/13
X	DE 197 07 545 A (HENKEL KGAA) 27 août 1998 (1998-08-27)	1	,3-6, 4, 7-28, 1-35	
Y	* page 3, ligne 15-18,31-41,61,6 * revendications 7,9,12; exemple * page 5, ligne 37-47 *		-23	
Y	EP 0 962 452 A (SQUIBB BRISTOL M 8 décembre 1999 (1999-12-08) * page 3, ligne 17-45 * * page 4, ligne 47-50 * * page 7, ligne 48-51 *	YERS CO) 1	-23	DOMAINES TECHNIQUES
Υ	EP 0 634 163 A (OREAL) 18 janvier 1995 (1995-01-18) * revendications 1,2,4-11,13-19	1	-23	RECHERCHÉS (Int.CL.7) A61K
A	EP 0 673 641 A (OREAL) 27 septembre 1995 (1995-09-27) * le document en entier *	1	-23	
A	US 5 851 237 A (ANDERSON JAMES S 22 décembre 1998 (1998-12-22) * le document en entier *	5 ET AL) 1	−23 ,	
		nt de la recherche		Examinateur
	25 ja	nvier 2001	Sie	rra Gonzalez, M
X:pa Y:pa aut A:am O:div	CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES rticulièrement pertinent à tul seul rticulièrement pertinent en combinaison avec un re document de la même catégorie lère-plan technologique ugaiton non-écrite current intercalaire	de dépôt ou qu'à un D : cité dans la deman L : cité pour d'autres ra	t bénéficiant d it qui n'a été p le date postéri de lisons	'une date antérieure ublié qu'à cette date



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

établi sur la base des demières revendications déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

2805738

N° d'enregistrement national

FA 585517 FR 0002858

	JMENTS CONSIDÉRÉS CON		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, e des parties pertinentes	n cas de besoin,		
D,A	PATENT ABSTRACTS OF JAP, vol. 1999, no. 11, 30 septembre 1999 (1999& JP 11 158048 A (FUJI 15 juin 1999 (1999-06-19 * abrégé * & JP 11 158048 A 15 juin * figures A1-A25 *	-09-30) PHOTO FILM CO LTD), 5)	1-23	
		-		
	•			
į				
	·			
		•	<u> </u>	
		•		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7
1				
		·		
- 1				
			}	
	;			
	n.	ate d'achèvement de la recherche		Examinateur
	_	25 janvier 2001		a Gonzalez, M
X : particu Y : particu autre c A : arrière	ÉGORIE DES DOCUMENTS CITES illèrement pertinent à lui seut llèrement pertinent en combinaison avec un locument de la même catégorie -plan technologique	T : théorie ou principe E : document de breve à la date de dépôt de dépôt ou qu'à un D : dié dans la deman	à la base de l'inve it bénéficiant d'un et qui n'a été publi ne date postérieur de	ention e date antédeure
O: divulg	ation non-écrite cent intercataire	L : cité pour d'autres ra		nt correspondant

RECHERCHE INCOMPLÈTE FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C

Numéro de la demande

FA 585517 FR 0002858

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche ou ont fait l'objet d'une recherche incomplète, à savoir:

Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes:

Raison:

Les revendications 1-23 présentes ont trait à une très grande variété de compositions. La formule I (composé du type paraphenylènediamine tel que défini dans les revendications) comprend un très grand nombre de variables et donne un très grand nombre de composés à differences structurelles très marquées, utilisés comme bases d'oxydation dans un contexte, la teinture de fibres kératiniques, où les paraphenylènediamines sont déjà connues comme bases d'oxydation. Cependant, un seul exemple, le dichlorhydrate de 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-4-hydroxy-2-méthyl-pyrrolidine) à été décrit. La description d'un seul composé specifique peut difficilement Justifier un support pour les revendications, et ne saurait fournir matière suffisante à l'homme de l'art pour réaliser l'invention couvrant le champ très large ainsi revendiqué. Un fondement et/ou un exposé ne peut cependant être trouvé que pour un nombre limité de composés et par conséquant, la recherche a été limité aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux composition de teinture comprenant:

A/ une base d'oxydation telle que définie par la formule (I) dans laquelle R3 et n prennent les significations définies dans la revendication 1 et R1 et R2 prennent la signification telle que défini au point v de cette formule, B/ au moins une seconde base d'oxydation telle que définie dans la

revendication 1.